

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-216256

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl.

C09C 3/06

A61K 7/02

B01J 2/00

C09B 67/02

C09B 67/08

(21)Application number : 06-008799

(71)Applicant : SUZUKI YUSHI KOGYO KK
KIRA KESHOHIN KK

(22)Date of filing : 28.01.1994

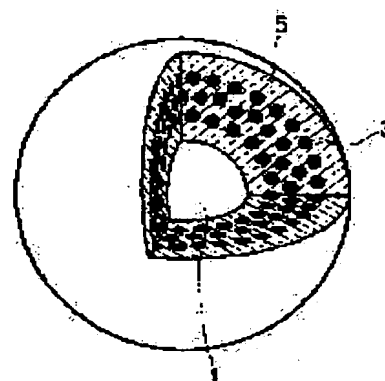
(72)Inventor : MIZUGUCHI MASAOKI
KIKUCHI YASUHIRO
MITANI HIROAKI

(54) COLORED FINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain colored fine particles having dissolved various problems of conventional colored fine particles, satisfying all of high breaking strength, a high content of a coloring material and excellent chroma characteristics by using inorganic non-pored fine particles such as non-pored silicon dioxide (silicic acid anhydride) as colored fine particles.

CONSTITUTION: These colored fine particles are obtained by coating inorganic non-pored fine particles 1 with an inorganic non-pored material layer 5 in which 1-80wt.% of a coloring material 3 is sealed. An aqueous solution containing an inorganic compound is mixed and dispersed with a surfactant, the coloring material and the inorganic non-pored fine particles 1 to give a mixed solution, which is blended with an organic solvent to give a water-in-oil type emulsion. An aqueous solution containing a compound capable of forming a water-insoluble precipitation product by reaction with the aqueous solution is mixed with the water-in-oil type emulsion and the water-insoluble precipitation product formed by the blending is separated to provide the colored fine particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216256

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 3/06	P B T			
A 6 1 K 7/02		P		
B 0 1 J 2/00		B		
C 0 9 B 67/02		A		
67/08		C		

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-8799

(22) 出願日 平成6年(1994)1月28日

(71) 出願人 391034891

鈴木油脂工業株式会社

大阪府大阪市東淀川区下新庄1丁目8番22号

(71) 出願人 593010361

綺羅化粧品株式会社

東京都品川区北品川1丁目20番9号

(72) 発明者 水口 正昭

大阪府大阪市東淀川区井高野2丁目1番37号 鈴木油脂工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳野 隆生

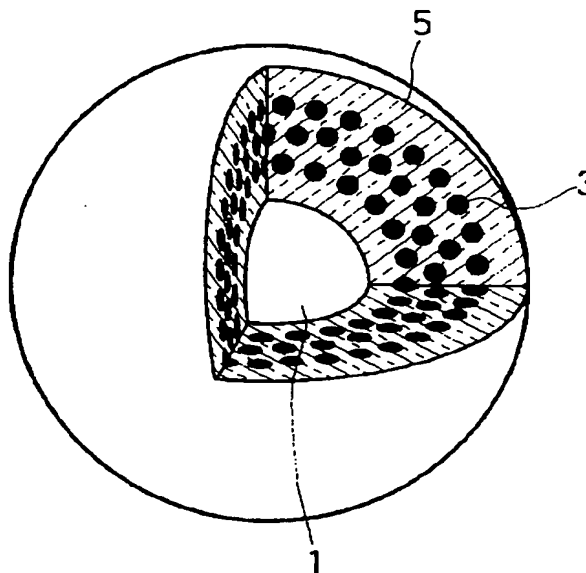
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色微粒子とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】着色微粒子に無孔質二酸化ケイ素（無水ケイ酸）等の無機無孔質微粒子を用いることで、従来の着色微粒子における種々の問題点を解決し、高い破壊強度と色材料の高含有率並びに優れた彩度特性の全て満足する着色微粒子と、その製造方法を提供することを目的とする。

【構成】先ず着色微粒子としては、無機無孔質微粒子を、色材料が1重量%～80重量%以下の含有率で封じ込まれている無機多孔質材料層で被包したことを特徴とし、その製造方法としては、無機化合物を含む水溶液と、界面活性剤と、色材料と、無機無孔質微粒子とを混合分散した混合液に有機溶剤を添加混合して油中水滴型乳濁液を得た後、この水溶液との反応によって水不溶性沈殿生成物を形成しうる化合物を含む水溶液と前記油中水滴型乳濁液とを混合し、これによって生じた水不溶性沈殿生成物を分離することを特徴とするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】無機無孔質微粒子を、色材料が 1 重量%～80 重量%の含有率で封じ込まれている無機多孔質材料層で被包した着色微粒子。

【請求項 2】前記無機無孔質微粒子が二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた 1 種または 2 種以上のものである請求項 1 記載の着色微粒子。

【請求項 3】前記無機無孔質微粒子が二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた少なくとも 2 種以上のもので複合溶融体である請求項 1 記載の着色微粒子。

【請求項 4】前記無機多孔質材料層が多孔質二酸化ケイ素である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子。

【請求項 5】前記無機多孔質材料層が多孔質ケイ酸マグネシウム、多孔質炭酸カルシウム、多孔質炭酸マグネシウム、多孔質硫酸バリウム、多孔質水酸化アルミニウム、多孔質水酸化アルミニウム、多孔質ケイ酸カルシウム、多孔質ケイ酸バリウム、多孔質炭酸バリウムから選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子。

【請求項 6】無機多孔質材料層の表面にキチン層を設けた請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子。

【請求項 7】無機多孔質材料層の表面にキトサン層を設けた請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子。

【請求項 8】アルカリ金属のケイ酸塩、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属のリン酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の硝酸塩、アルミニウムの硫酸塩、アルミニウムの硝酸塩、アルミニウムの塩酸塩から選ばれた無機化合物の少なくとも 1 種を含む第 1 の水溶液と、界面活性剤と、色材料と、無機無孔質微粒子とを混合分散して第 1 の混合液を得る工程と、前記第 1 の混合液に有機溶剤を添加混合して油中水滴型乳濁液を得る工程と、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の無機酸、アルカリ土類金属の有機酸、無機酸のアンモニウム塩、有機酸のアンモニウム塩のうちから選ばれた化合物の少なくとも 1 種を含むとともに前記第 1 の水溶液との反応によって水不溶性沈殿生成物を形成しうる第 2 の水溶液と前記油中水滴型乳濁液とを混合して第 2 の混合液を得る工程と、前記第 2 の混合液から前記水不溶性沈殿生成物を分離する工程と、を備えた着色微粒子の製造方法。

【請求項 9】前記無機無孔質微粒子に二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた 1 種または 2 種以上のものである請求項 8 記載の着色微粒子の製造方法。

【請求項 10】前記無機無孔質微粒子が二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた少なくとも 2 種以上のもので複合溶融体を用いる請求項 8 記載の着色微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は化粧料等に用いる着色微粒子であって、高い破壊強度や優れた発色彩度、或いはその両方を実現するとともに、皮膚への触感と安全性に優れた化粧料を実現できる着色微粒子とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より化粧料、塗料等には種々の色材料が用いられている。これらの色材料は、所望の発色を得るために 1 種単独かまたは複数種のを混合して使用されている。そして特に複数種のをを用いた混合系のものにおいては、滑石、カオリン、二酸化チタン、微結晶セルロース、シルクパウダー等との混合によって色調を調整している場合がある。しかしながらこのような混合系の色材料においては、色材料間の結晶形、親和性、比重、粒度分布、表面活性等の違いにより、製造時や保管時、輸送時において色分離、偏析、色斑等が生じて製品の品質が低下する問題がある。また一方で化粧料に使用する場合には、色材料が不定形であるため肌へのザラツキ感となって現れたり、タール色素素にあつては優れた安定性、着色力、鮮明度を有するにも係わらず、肌への安全性において問題がある。これら安定性と安全性を解決する手段として、特開昭 55-32775 号に開示されるように、前記色材料を多孔質のシリカゲルで封じ込んだ着色微粒子が従来の技術として提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構造では、着色微粒子の破壊強度や発色彩度の点で問題があった。このうち先ず破壊強度については、色材料を多孔質の二酸化ケイ素（シリカゲル）で封じ込むことに起因している。すなわち、上記シリカゲルは成分が $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、モース硬度が 4.5～5、密度が $2 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ （岩波書店版理化学辞典第 4 版、P 622 参照）であり、無水ケイ酸と呼ばれる無孔質二酸化ケイ素の成分 SiO_2 、モース硬度 7、密度 $2.635 \sim 2.660 \text{ g/cm}^3$ （平凡社版大百科事典第 11 巻、P 282 参照）と比較しても脆弱であることは明らかであり、破壊強度が極めて弱いという問題がある。従って、シリカゲル単独で色材料を封じ込んだ上記従来技術においては、例えば化粧料等の製造工程における分散、混練工程等を経る過程で、その低い破壊強度ゆえに潰れてしまう量的割合が極めて高くなってしまふのである。このように潰れてしまう割合が高くなると、その中に封じ込んだ色材料が露出してしまふことになる。そし

て露出した色材料は当然ながら凝集し、その結果発色彩度の低下を招いてしまったり、混色系においては発色変化を起こしてしまったりする。また発色彩度の低下のみならず、特に化粧料の場合にあっては色材料が露出することによる肌への影響等、その安全性も懸念される。さらにこのシリカゲルの脆弱さゆえ、上記特開昭55-32775号にも記載されているように、色材料の含有割合を40重量%以下とせざるを得ない場合もある。一方で優れた発色特性を得るためには、少しでも色材料の含有割合を高くすることが望ましいことは言うまでもなく明らかなことである。しかし、このようなシリカゲル等の多孔質材料で色材料を封じ込める技術は、上記の特開昭55-32775号に記載されるように、主に液中における化学反応によって実現するものであるが、上記シリカゲルに代えて破壊強度の高い無孔質二酸化ケイ素（無水ケイ酸）で色材料を封じ込めることは不可能である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、着色微粒子に無孔質二酸化ケイ素（無水ケイ酸）等の無機無孔質微粒子を用いることで、上記従来の着色微粒子における種々の問題点を解決し、色材料を高含有率で封じ込むとともに、高い破壊強度や優れた発色彩度、或いはその両方を実現する着色微粒子とその製造方法を提供するものである。先ず着色微粒子としては、無機無孔質微粒子を、色材料が1重量%～80重量%の含有率で封じ込まれている無機多孔質材料層で被包したことを特徴とするものである。そしてこの色材料の含有率は、発色彩度や破壊強度を考慮すると5重量%～60重量%がより好ましい。ここで前記無孔質微粒子には二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた1種または2種以上のものや、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた少なくとも2種以上のものの複合溶融体を用いるものである。

【0005】そしてこの無機無孔質微粒子を被包する無機多孔質材料層としては、多孔質二酸化ケイ素を用いるが、この他にも多孔質ケイ酸マグネシウム、多孔質炭酸カルシウム、多孔質炭酸マグネシウム、多孔質硫酸バリウム、多孔質水酸化アルミニウム、多孔質水酸化アルミニウム、多孔質ケイ酸カルシウム、多孔質ケイ酸バリウム、多孔質炭酸バリウムから選ばれた少なくとも1種を用いることもできる。

【0006】さらに無機多孔質材料層の表面にキチン層やキトサン層を設けることも併せて提案される。

【0007】ここで無機無孔質微粒子と無機多孔質材料とは、両者の物理的性質の違いによって区別するものである。すなわち無孔質二酸化ケイ素（無水ケイ酸）と多孔質二酸化ケイ素（シリカゲル）とを比較すると、前述したように無水ケイ酸は成分が SiO_2 、モース硬度が

7、密度が $2.635 \sim 2.660 \text{ g/cm}^3$ の無機物質を指し、一方のシリカゲルは成分が $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、モース硬度が4.5～5、密度が $2 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ の無機物質を指すものである。またこれら物性値とは別の構造的差異としては、無水ケイ酸に比較してシリカゲルが極めて多孔質である点が挙げられる。

【0008】従って、本発明で言う無孔質とは、二酸化ケイ素（無水ケイ酸）の表面に厳密に全く孔が存在しないということの意味するものではなく、上記の物性からも明かなように、極めて多孔質であるというシリカゲルとの対照的な性質を意味するものである。そしてこれは二酸化ケイ素のみならず、無機無孔質微粒子においては酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた1種または2種以上のものや、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた少なくとも2種以上のものの複合溶融体についても同様である。そしてこの無機無孔質微粒子は、金属粉末を酸化気流中で自己燃焼させて合成したり、シラン等の金属化合物ガスを燃焼させたり、溶融した無機材料を噴霧させるアトマイズ法を用いたり、原料を粉碎して微粒子にしたりして作製することができる。

【0009】次いで着色微粒子の製造方法としては、アルカリ金属のケイ酸塩、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属のリン酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の硝酸塩、アルミニウムの硫酸塩、アルミニウムの硝酸塩、アルミニウムの塩酸塩から選ばれた無機化合物の少なくとも1種を含む第1の水溶液と、界面活性剤と、色材料と、無機無孔質微粒子とを混合分散して第1の混合液を得る工程と、前記第1の混合液に有機溶剤を添加混合して油中水滴型乳濁液を得る工程と、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の無機酸、アルカリ土類金属の有機酸、無機酸のアンモニウム塩、有機酸のアンモニウム塩のうちから選ばれた化合物の少なくとも1種を含むとともに第1の水溶液との反応によって水不溶性沈殿生成物を形成する第2の水溶液と前記油中水滴型乳濁液とを混合して第2の混合液を得る工程と、前記第2の混合液から前記水不溶性沈殿生成物を分離する工程とを備えたものである。ここでの前記無機無孔質微粒子には、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた1種または2種以上のものや、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた少なくとも2種以上のものの複合溶融体を用いるものであり、ここでの無機無孔質微粒子の意味も前述した通りであることは言うまでもない。ここで、本発明に使用しうる色材料や界面活性剤としては、以下のようなものがある。

【0010】〔色材料〕

◎無機顔料

白色顔料：酸化チタン、酸化亜鉛、リトポン、硫化亜鉛、酸化ジルコニウム、メタホウ酸バリウム、パフンソン白、マンガン白、タングステン白、酸化マグネシウム等。

【0011】黒色顔料：カーボン黒、鉄黒、チタン黒、シリカ黒、黒鉛等。

【0012】灰色顔料：亜鉛末、炭化亜鉛等。

【0013】赤色顔料：ベンガラ、コバルト赤、モリブデン赤、コバルトマグネシア赤、亜酸化銅、フェロシアン銅赤群青等。

【0014】黄色顔料：黄土、黄酸化鉄、チタン黄、バリウム黄、ストロンチウム黄、クロムチタン黄、オーレオリン（コバルト黄）、タングステン黄、バナジウム黄、ニッケル黄等。

【0015】緑色顔料：クロム緑、酸化クロム、水酸化クロム、亜鉛緑、コバルト緑、緑工、コバルト・クロム緑、エジプト緑、マンガン緑、プレーメン緑、ポリー緑、燐酸緑、チタン緑等。

【0016】青色顔料：群青、紺青、コバルト青、タングステン青、モリブデン青、エジプト青、プレーメン青、ホウ酸銅、石灰青、岩群青等。

【0017】紫色顔料：マルス紫、マンガン紫、コバルト紫、コバルト紫ノーバ、塩化クロム、銅紫、群青紫等。

【0018】金属粉顔料：アルミニウム粉、銅粉、ブロンズ粉、ステンレス銅粉、ニッケル粉、銀粉、金粉等。

【0019】茶色顔料：アンバー、酸化鉄粉、バンダイク茶、プロシア茶、マンガン茶、銅茶、コバルト茶、フェロシアン銅茶等。

【0020】パール色素：雲母チタン、魚鱗白、オキシ塩化ビスマス、酸化鉄処理雲母チタン、紺青処理雲母チタン、カーボンブラック処理雲母チタン、カルミン処理雲母チタン等。

【0021】体質顔料：シリカ、シリカ白、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、パライタ、アルミナ白、タルク、石膏、クレー、サチン白、ベントナイト、マグネシア、消石灰、ストロンチウム白、カオリン、マイカ、セリサイト等。

【0022】◎有機顔料

赤色：赤色202号、赤色203号、赤色204号、赤色206号、赤色207号、赤色208号、赤色219号、赤色220号、赤色221号、赤色223号、赤色226号、赤色228号、赤色404号、赤色405号、赤色501号等。

【0023】橙色：橙色201号、橙色203号、橙色204号、橙色401号等。

【0024】黄色：黄色201号、黄色204号、黄色205号、黄色401号等。

【0025】緑色：緑色201号、緑色202号等。

【0026】青色：青色201号、青色204号、青色404号等。

【0027】紫色：紫色201号等。

【0028】〔界面活性剤〕界面活性剤としては、以下のものが使用可能である。牛脂アルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンデシルアミン、オキシエチレンデシルアミン、硬化牛脂アルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレン牛脂アルキルプロピレンジアミン、オクタデシルアミンアセテート、テトラデシルアミンアセテート、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、ノルマルドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリカルボン酸型高分子陰イオン、オレオイルメチルタウリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレコート、ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンジステアレート、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、非イオン配合、高分子アミン等。

【0029】β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊芳香族スルホン酸、特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル等。

【0030】ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ヒマシ油硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、特殊非イオン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等。

【0031】以上の界面活性剤で既に市販されているものとしては、以下の商品名のものがある。

◎日本油脂製

ニッサンアミンDT、ニッサンアミンDTH、ニッサンナイミンL201、ニッサンナイミンL202、ニッサンナイミン207、ニッサンナイミンS202、ニッサンナイミンS204、ニッサンナイミンS210、ニッサンナイミンS215、ニッサンナイミンS220、ニッサンナイミンDT-203、ニッサンナイミンDT-208、ニッサンカチオンSA、ニッサンカチオンMA、ニューレックスペーストH、ニューレックスペーストR、ポリスターOM、ポリスターOMP、ダイヤボンT、ダイヤボンTC、ノニオンNS220、ノニオンNS230、ノニオンNS240、ノニオンHS215、ノニオンHS220、ノニオンHS240、ノニオンOT221、ノニオンSP60R、ノニオンDS60、プロノン102、プロノン104、プロノン105、プロノン201、プロノン204、プロノン208、モノグリI、モノグリMB、ディスパノールSN、アスファゾール#10、アスファゾール#20等。

【0032】◎花王製

デモールN、デモールRN、デモールNL、デモールRNL、デモールT、デモールMS、デモールSN-B、デモールC、デモールSS-L、デモールSS-30、デモールP、デモールEP、ボイズ520、ボイズ521、ボイズ530、エスタミットTR-09等。

【0033】◎ミヨシ油脂製

オロミン、粉末オロミン、ロート油、ペレテックスHM-100、ペレソフト203、ペレソフト205、ペレソフト207、ペレソフト209、ペレソフト212、トリミンCB-32、ペレテックス2422、ペレテックス2427、ペレテックス2465、ペレテックス2820、ペレテックス2822、ペレテックス2825、ペレテックス2835、ペレテックス2845、ペレテックス2850、ペレテックス2865、ペレテックス2917H、ペレテックス2918H、ペレテックス2920H、ペレテックス2924H、ペレテックス2925H、ペレテックス2928H、ペレテックス2933H、ペレテックス2937H、ペレテックス2939H、ペレテックス2945H、ペレテックス2965H、

【0034】

【作用】本発明の着色微粒子は、以下の作用によって上記課題を解決する。先ず無機無孔質微粒子を、色材料が封じ込まれている無機多孔質材料層で被包すると、着色微粒子に外力が加わったとしても、無機無孔質微粒子の破壊強度が高いため粒子全体が潰れてしまうことが防止できる。また破壊強度向上作用とともに、無機無孔質微粒子が核となることにより、封じ込まれている色材料が無機多孔質材料層の中心よりも表層に近いところに分散することになり、低含有率の色材料でも優れた発色特性を実現し得る。そしてこの無機無孔質微粒子に二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた1種または2種以上のもの、或いは二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた少なくとも2種以上のものの複合溶融体を用いると、その優れた破壊強度によってより強靱なものとなる。この作用は、1個の無機無孔質微粒子を無機多孔質材料層で被包した構造にすると最も顕著なものとなる。すなわち、複数個の無機無孔質微粒子を被包すると、外力によって無機無孔質微粒子同士がずれることによって粒子形状が変形してしまうことになる。しかしながら例えば変形したとしても、無機無孔質微粒子が核となって従来のように完全に潰れてしまうことは防止できる。従って、無機無孔質微粒子を用いることによる作用には顕著なものがあるが、望ましくは上述したように1個の無機無孔質微粒子を無機多孔質材料層で被包するほうが良い。これには無機無孔質微粒子を良好に分散させておくことが望まれるが、後述するように分散剤としての界面活性剤の働きによって実現で

きる。

【0035】このような本発明の構造により、外力によって潰れてしまうことが無くなり、また前述のように封じ込まれている色材料が無機多孔質材料層の中心よりも表層に近いところに分散することと相まって、例えば色材料の含有率が低かったとしても、形状変化による発色彩度の低下を招いてしまうことはなく、また優れた発色特性が得られる。従って、良好に発色させるための含有率の下限值としては、1%以上であれば充分である。ここに含有率の下限値を1重量%とする臨界的意味が存在する。但し従来品と比べて発色彩度の差を得るためには、下限値を5重量%とすることがより好ましい。そして上述のように優れた破壊強度とともに、従来技術ではその破壊強度の低下ゆえに実現できなかった、無機多孔質材料層中への色材料の高含有率が実現できる。但しこのような構成であっても、色材料の含有率が80重量%を越え、無機多孔質材料層の破壊強度が著しく低下するとともに形状保持も困難となるので、ここに含有率の上限値を80重量%とする臨界的意味が存在する。但し、従来品と比べてより明確に高い破壊強度を得るためには、上限値を60重量%とすることがより好ましい。

【0036】そして、さらに上記範囲内において、従来品と比べてより明確な発色彩度の差を得るためには、下限値が40重量%を越えることがより好ましい。

【0037】そして無機無孔質微粒子を被包する無機多孔質材料層に多孔質二酸化ケイ素（シリカゲル）を用いたり、この他に多孔質ケイ酸マグネシウム、多孔質炭酸カルシウム、多孔質炭酸マグネシウム、多孔質硫酸バリウム、多孔質水酸化アルミニウム、多孔質水酸化アルミニウム、多孔質ケイ酸カルシウム、多孔質ケイ酸バリウム、多孔質炭酸バリウムから選ばれた少なくとも1種を用いると、主に液中における化学反応によって上記構造を実現することが可能となる。

【0038】また、無機多孔質材料層の表面にキチン層やキトサン層を設けると、着色微粒子に皮膚等への親和性及び抗菌作用を付与することになる。

【0039】次に本発明の着色微粒子製造方法にあつては、先ずアルカリ金属のケイ酸塩、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属のリン酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の硝酸塩、アルミニウムの硫酸塩、アルミニウムの硝酸塩、アルミニウムの塩酸塩から選ばれた無機化合物の少なくとも1種を含む第1の水溶液と、界面活性剤と、色材料と、無機無孔質微粒子とを混合分散して第1の混合液を得る工程により、この第1の水溶液中に色材料と無機無孔質微粒子を、凝集することなく良好な分散状態で混合分散することが可能となる。これは同時に加える上記界面活性剤の働きによるものであり、前述したような種類の界面活性剤が優れた作用を奏するものである。次いで、前記第1の混合液に有機溶剤を添加混合して油中

水滴型乳濁液を得る工程によって、有機溶剤中に上記第1の混合液が液滴となって浮遊する状態となる。続くアルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の無機酸、アルカリ土類金属の有機酸、無機酸のアンモニウム塩、有機酸のアンモニウム塩のうちから選ばれた化合物の少なくとも1種を含むとともに第1の水溶液との反応によって水不溶性沈殿生成物を形成しうる第2の水溶液と前記油中水滴型乳濁液とを混合して第2の混合液を得る工程によって、上記液滴を構成する第1の水溶液中の無機化合物と第2の水溶液中の化合物とが反応し、液滴中の色材料を取り込みながら無機無孔質微粒子を核にして水不溶性沈殿生成物が析出する。この工程によって、色材料を封じ込んだ無機多孔質材料層が無機無孔質微粒子を被包することになる。これには着色材料が顔料の場合、その粒径より無機無孔質微粒子の粒径が大きいことが望ましい。そして前記第2の混合液から前記水不溶性沈殿生成物を分離する工程により、最終的に着色微粒子が第2の混合液中から回収できる。ここで、前記無孔質微粒子に二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた1種または2種以上のもの、或いは二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた少なくとも2種以上のものの複合溶融体を用いると、上記方法によって得られる着色微粒子の機械的強度をより高めることになる。

【0040】

【実施例】 続いて本発明の具体的実施例を詳細に説明する。図1は本発明の着色微粒子の構造を、顕微鏡観察におけるスケッチを基に模式的に描いたものである。図から明らかなように、本発明の着色微粒子は無機無孔質微粒子1を、色材料3が封じ込まれている無機多孔質材料層5で被包した構造を有している。そして前述のように無機無孔質微粒子1には二酸化ケイ素粒子や、この他にも酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた1種または2種以上のもの、或いは酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた少なくとも2種以上のものの複合溶融体を用いられ、一方無機多孔質材料層5には多孔質二酸化ケイ素（シリカゲル）や、この他にも多孔質ケイ酸マグネシウム、多孔質炭酸カルシウム、多孔質炭酸マグネシウム、多孔質硫酸バリウム、多孔質水酸化アルミニウム、多孔質水酸化アルミニウム、多孔質ケイ酸カルシウム、多孔質ケイ酸バリウム、多孔質炭酸バリウムから選ばれた少なくとも1種が用いられる。さらに無機多孔質材料層5の表面にキチン層やキトサン層を設けることもできるが、このキチン／キトサン層についてはここでは特に図示していない。

【0041】 このような構造の着色微粒子は、本発明の製造方法や材料によって製造され、以下に製造実施例を

示しながら詳細に説明する。

【0042】 【製造実施例1】 第1の水溶液、JIS3号ケイ酸ナトリウム水溶液（ SiO_2 として4モル／リットル）200ミリリットルにミヨシ油脂製オロモン（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）を6g加え、これに赤色酸化鉄（ベンガラ）を53.4g及び真球状の無孔質二酸化ケイ素粒子（株式会社アドマテックス製高純度合成球状シリカ、アドマファインSO-C3、粒子径0.8~1.2 μm ）を5.4g加え、

（株）島津製作所製SUS-103型超音波分散機（28kHz、100W）により超音波を照射しながらホモディスパーにて30分間高速分散させ、第1の混合液を得た。なおアドマファインについては、ここではSO-C3の他にも、要求される純度や粒子径に応じてSO-C2、SO-C5、SO-E2、SO-E3、SO-E5のいずれを用いても良い。このようにして得られた第1の混合液を、トルエン1リットルに対してソルビタンモノオレートを15g溶解した有機溶剤800ミリリットルに加えた後、高速攪拌によって油中水滴型乳濁液を得た。この油中水滴型乳濁液を1.5モル／リットルの重炭酸アンモニウム水溶液（第2の水溶液）5リットル中に攪拌しながら添加し、約3時間反応を行って水不溶性沈殿生成物を得た。反応後にこれをろ過、水洗、アルコール洗浄を行った後、110℃で24時間乾燥を行い、真球状無孔質二酸化ケイ素粒子の核を、赤色酸化鉄を約50%封じ込んだ多孔質二酸化ケイ素（シリカゲル）層で被包した、平均粒子径約2.6 μm 、赤色発色の球状着色微粒子を約100g得た。

【0043】 【製造実施例2】 第1の水溶液、JIS3号ケイ酸ナトリウム水溶液（ SiO_2 として4モル／リットル）200ミリリットルに日本油脂製ダイヤボンOM（ポリカルボン酸型高分子陰イオン）を10g加え、これに黄色酸化鉄を43.6g及び真球状の無孔質二酸化ケイ素粒子（株式会社アドマテックス製高純度合成球状シリカ、アドマファインSO-C3、粒子径0.8~1.2 μm ）を15.2g加え、（株）島津製作所製SUS-103型超音波分散機（28kHz、100W）により超音波を照射しながらホモディスパーにて30分間高速分散させ、第1の混合液を得た。なおアドマファインについては、ここではSO-C3の他にも、要求される純度や粒子径に応じてSO-C2、SO-C5、SO-E2、SO-E3、SO-E5のいずれを用いても良い。このようにして得られた第1の混合液を、ヘキサソール1リットルに対してポリオキシエチレンソルビタンモノオレートとソルビタンモノステアレートとを1:1で混合したものを20g溶解した有機溶剤800ミリリットルに加えた後、高速攪拌によって油中水滴型乳濁液を得た。この油中水滴型乳濁液を2モル／リットルの硫酸アンモニウム水溶液（第2の水溶液）5リットル中に攪拌しながら添加し、約3時間反応を行って水不溶性沈殿生

成物を得た。反応後にこれをろ過、水洗、アルコール洗浄を行った後、110℃で24時間乾燥を行い、真球状無孔質二酸化ケイ素粒子の核を、黄色酸化鉄を約41%封じ込んだ多孔質二酸化ケイ素（シリカゲル）層で被包した、平均粒子径約3.6μm、黄色発色の球状着色微粒子を約100得た。

【0044】〔製造実施例3〕第1の水溶液、JIS2号ケイ酸ナトリウム水溶液（SiO₂として4モル/リットル）200ミリリットルに花王製デモールN（β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩）を6g加え、これに色材料として酸化チタン26.4g、赤色酸化鉄（ベンガラ）5.3g、黄色酸化鉄15.8g、黒色酸化鉄0.5g、無機無孔質微粒子として真球状の無孔質酸化アルミニウム粒子（株式会社アドマテックス製高純度合成球状アルミナ、アドマファインAO-502、粒子径~0.7μm）を18.6g加え、（株）島津製作所製SUS-103型超音波分散機（28kHz、100W）により超音波を照射しながらホモディスパーにて30分間高速分散させ、第1の混合液を得た。なおアドマファインについては、ここではAO-502の他にも、要求される純度や粒子径に応じてAO-500、AO-509、AO-800、AO-802、AO-809のいずれを用いても良い。このようにして得られた第1の混合液を、キシレン1リットルに対してライオン製リポノックスNC38（ポリオキシエチレン（n=3.8）ノニルフェニルエーテル）とリポノックスNC70（ポリオキシエチレン（n=7.0）ノニルフェニルエーテル）を1:1で混合したものを15g溶解した有機溶剤800ミリリットルに加えた後、高速攪拌によって油中水滴型乳濁液を得た。この油中水滴型乳濁液を2モル/リットルの塩化カルシウム水溶液（第2の水溶液）10リットル中に攪拌しながら添加し、約3時間反応を行って水不溶性沈澱生成物を得た。反応後にこれをろ過、水洗、アルコール洗浄を行った後、110℃で24時間乾燥を行い、真球状無孔質酸化アルミニウム粒子の核を、酸化チタン、赤色酸化鉄、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄の混合物を約30%封じ込んだ多孔質ケイ酸カルシウム層で被包した、平均粒子径約6μm、肌色発色の球状着色微粒子を約150g得た。

【0045】〔製造実施例4〕エタノール25g中に疎水性顔料である赤色226号を5g加え、湿潤させてからテトラエトキシシラン70gを加えて超音波分散機（28kHz、100W）により超音波を照射してよく分散させた。これに0.2Nの塩酸を5ミリリットル加えた後、逆流コンデンサーを装着して溶媒が蒸発しないようにして70℃で超音波分散を行いながら、30分間加熱して顔料表面にシリカ微粒子を沈着させ、分散液形態で赤色の色材料を予め調製した。そして第1の水溶液、JIS3号ケイ酸ナトリウム水溶液（SiO₂として6モル/リットル）130ミリリットルにミヨシ油脂

製オロミン（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）6gと上記分散液を加え、さらに赤色酸化鉄を54.4g及び真球状の無孔質二酸化ケイ素粒子（株式会社アドマテックス製高純度合成球状シリカ、アドマファインSO-C5、粒子径1.5~2.0μm）を5.4g加え、（株）島津製作所製SUS-103型超音波分散機（28kHz、100W）により超音波を照射しながらホモディスパーにて30分間高速分散させ、第1の混合液を得た。なおアドマファインについては、ここではSO-C3の他にも、要求される純度や粒子径に応じてSO-C2、SO-C5、SO-E2、SO-E3、SO-E5のいずれを用いても良い。このようにして得られた第1の混合液に、トルエン1リットルに対してソルビタンモノオレートを15g溶解した有機溶剤800ミリリットルに加えた後、高速攪拌によって油中水滴型乳濁液を得た。この油中水滴型乳濁液を1.5モル/リットルの重炭酸アンモニウム水溶液（第2の水溶液）5リットル中に攪拌しながら添加し、約3時間反応を行って水不溶性沈澱生成物を得た。反応後にこれをろ過、水洗、アルコール洗浄を行った後、110℃で24時間乾燥を行い、真球状無孔質二酸化ケイ素粒子の核を、赤色226号と赤色酸化鉄の混合物を約50%封じ込んだ多孔質二酸化ケイ素（シリカゲル）層で被包した、平均粒子径約12μm、赤色発色の球状着色微粒子を約110g得た。

【0046】〔製造実施例5〕甲陽ケミカル（株）製粉末状キトサン4gを10%酢酸水溶液200ミリリットルに溶解し、2%キトサン酸性水溶液を調製する。このキトサン酸性水溶液50gに、上記製造実施例1より得た赤色発色の球状着色微粒子10gを、（株）島津製作所製SUS-103型超音波分散機を用いて分散させる。得られた分散液を2.5%水酸化カリウム水溶液800ミリリットル中に攪拌しながら注加し、さらに60分間攪拌を続けて無機多孔質材料層の表面にキトサンを造膜析出させる。その後、沈澱した粒子を水洗及びアルコール洗浄後に50℃48時間乾燥し、無機多孔質材料層の表面にキトサン層を設けた、赤色発色の球状着色微粒子9.9gを得た。

【0047】〔製造実施例6〕甲陽ケミカル（株）製粉末状キチン4gを10gの塩化リチウムを含むN-メチル-2-ピロリドン196gに溶解し、2%キチン溶液を調製する。このキチン溶液50gに、上記製造実施例2より得た黄色発色の球状着色微粒子10gを、（株）島津製作所製SUS-103型超音波分散機を用いて分散させる。得られた分散液を精製水（純水）500ミリリットル中に攪拌しながら注加し、さらに60分間攪拌を続けて無機多孔質材料層の表面にキチンを造膜析出させる。その後、沈澱した粒子を水洗及びアルコール洗浄後に50℃48時間乾燥し、無機多孔質材料層の表面にキチン層を設けた、黄色発色の球状着色微粒子9.4g

を得た。

【0048】以上6つの製造実施例では、それぞれ一種類の無機無孔質微粒子を用いたが、前述したように二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた1種または2種以上のものや、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄から選ばれた少なくとも2種以上のものの複合溶融体を使用することもできる。特に酸化鉄を使用すると、酸化鉄は黄色、赤色、黒色に発色するので、無機多孔質材料層中の色材料との組み合わせによって色を調整したり強調したりすることができる。また、特に化粧料に用いる場合は、無機無孔質微粒子の直径を着色微粒子の直径の10%~80%とすることが、色材料を無機多孔質材料層の中心よりも表層に近いところに分散させることによる発色特性向上の点から望ましい。すなわち、10%未満では無機多孔質材料層の占める割合が高くなることによる破壊強度の低下を招くとともに、封じ込まれている色材料を無機多孔質材料層の中心よりも表層に近いところに分散させ、それによって発色特性を向上させるという本発明の効果が充分得られなくなる。一方80%を越えると、無機無孔質微粒子を無機多孔質材料層で均一に被包できなくなる場合がある。そしてこれらをより安定的に満足させるためには、特に上記実施例の条件が好適であり、その範囲としては10%~50%である。

【0049】本発明の比較例として、無機無孔質微粒子を用いずに無機多孔質材料で色材料を封じ込んだのみの着色微粒子を作製した。

【比較例1】JIS3号ケイ酸ナトリウム水溶液(SiO_2 として4モル/リットル)200ミリリットルにミヨシ油脂製オロミン(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)を6g加え、これに赤色酸化鉄を48g加えて、(株)島津製作所製SUS-103型超音波分散機(28kHz、100W)により超音波を照射しながらホモディスペーにて30分間高速分散させた。このようにして得られた分散液を、トルエン1リットルに対して

1. 破壊強度の比較

島津製作所製「島津微小圧縮試験機 MCTM-200」により測定

	荷重(gf)	粒子直径(μm)	強度(kgf/mm ²)
実施例 2	0.104	3.95	5.94
比較例 2	0.053	4.20	2.68

【0053】

ソルビタンモノオレートを15g溶解した有機溶剤800ミリリットルに加えた後、高速攪拌によって油中水滴型乳濁液を得た。この油中水滴型乳濁液を1.5モル/リットルの重炭酸アンモニウム水溶液5リットル中に攪拌しながら添加し、約3時間反応を行って水不溶性沈殿生成物を得た。反応後にこれをろ過、水洗、アルコール洗浄を行った後、110℃で24時間乾燥を行い、赤色酸化鉄を約50%封じ込んだ平均粒子径約2.7 μm 、赤色発色の多孔質二酸化ケイ素(シリカゲル)微粒子約110g得た。

【0050】【比較例2】JIS3号ケイ酸ナトリウム水溶液(SiO_2 として4モル/リットル)200ミリリットルに日本油脂製ダイヤボンOM(ポリカルボン酸型高分子陰イオン)を10g加え、これに黄色酸化鉄を33g加えて、(株)島津製作所製SUS-103型超音波分散機(28kHz、100W)により超音波を照射しながらホモディスペーにて30分間高速分散させた。このようにして得られた分散液を、ヘキサン1リットルに対してポリオキシエチレンソルビタンモノオレートとソルビタンモノステアレートとを1:1で混合したものを20g溶解した有機溶剤800ミリリットルに加えた後、高速攪拌によって油中水滴型乳濁液を得た。この油中水滴型乳濁液を2モル/リットルの硫酸アンモニウム水溶液5リットル中に攪拌しながら添加し、約3時間反応を行って水不溶性沈殿生成物を得た。反応後にこれをろ過、水洗、アルコール洗浄を行った後、110℃で24時間乾燥を行い、黄色酸化鉄を約41%封じ込んだ平均粒子径約4 μm 、黄色発色の多孔質二酸化ケイ素(シリカゲル)微粒子約75g得た。

【0051】このようにして、計6種類の製造実施品、2種類の比較品を作製し、そのうち上記製造実施例1及び2、比較例1及び2を用いて、破壊強度と発色特性を比較した。以下、表1には破壊特性データ、表2には発色特性データをそれぞれ示している。

【0052】

【表1】

【表2】

2. 発色特性の比較

島津製作所製 「分光光度計UV-2200 カラー測定システム」により測定

L*は、色の明るさ暗さの度合いである「明度」

a*は、赤色の色相

b*は、黄色の色相

c*は、色の鮮やかさの度合いである彩度で、 $c^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$

	L*	a*	b*	c*
実施例 1	38.16	35.92	30.87	47.36
比較例 1	41.72	31.81	24.98	40.45
色 差	$\Delta L^* = -3.56$	$\Delta a^* = +4.11$	$\Delta b^* = +5.89$	$\Delta c^* = +6.91$

	L*	a*	b*	c*
実施例 2	65.32	12.36	62.79	64.00
比較例 2	63.89	13.01	60.59	61.97
色 差	$\Delta L^* = +1.43$	$\Delta a^* = -0.65$	$\Delta b^* = +2.20$	$\Delta c^* = +2.03$

【0054】これらの測定値からも明らかのように、本発明の着色微粒子は、同じ色材料含有率において従来品に比べて破壊強度が大幅に向上し、発色特性についても彩度が向上していることがわかる。この彩度は、色相によって決まる特性であり、表2のデータから彩度が向上していることは明らかである。これは一つに無機無孔質微粒子1が核となることにより、封じ込まれている色材料3が無機多孔質材料層5の中心よりも表層に近いところに分散した結果である。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の着色微粒子とその製造方法によれば、無機無孔質微粒子が着色微粒子の核になるので、高い破壊強度が実現できる。このことにより、無機多孔質材料層中への色材料の含有率が高くなっても、容易に着色微粒子が潰れてしまうことがなくなる。そして、従来技術では困難とされていた40%を超える色材料の含有率も実現できる。従って、この着色微粒子の形状安定性と色材料の高含有率により、高い彩度特性が実現できるのである。また破壊強度の向上とともに、無機無孔質微粒子が核となることにより、封じ込まれている色材料が無機多孔質材料層の中心よりも

表層に近いところに分散することになり、低含有率の色材料でも優れた発色特性を実現することができる。このように本発明によれば、従来の着色微粒子における種々の問題点が解決され、高い破壊強度と色材料の高含有率並びに優れた彩度特性の全てを満足することができる。そして例えば化粧料への応用においては、その製造工程における分散、混練工程等を経ても潰れてしまうことも無く、その中に封じ込んだ色材料が露出、凝集しないので、発色彩度に優れた化粧料が安定的に得られる。さらには色材料が露出することによる肌への影響も無くなり、その安全性も大幅に向上することになる。さらにこの高い破壊強度や優れた彩度特性を生かし、化粧料以外にも塗料や合成樹脂の着色用分散材等、その利用用途は極めて汎大である。

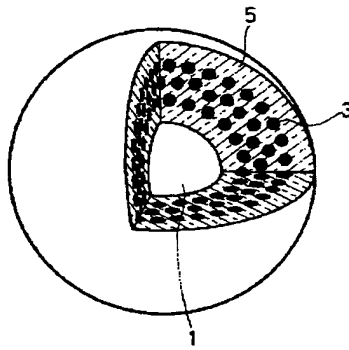
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の着色微粒子を模式的に表した構造説明図

【符号の説明】

- 1 無機無孔質微粒子
- 3 色材料
- 5 無機多孔質材料層

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 菊池 靖博
大阪府大阪市東淀川区井高野 2 丁目 1 番 37
号 鈴木油脂工業株式会社内

(72) 発明者 三谷 博明
東京都品川区北品川 1 丁目 20 番 9 号 綺羅
化粧品株式会社内